

マレイン酸共重合物の電気化学的性質に関する研究

第 5 報

粘 度 的 挙 動 に つ い て

物 延 一 男*

Studies on the Electrochemical Properties of Copolymers of Maleic Acid, V

Viscometric Behaviors

By Kazuo Monobe

The viscosities of the maleic acid copolymer with styrene and vinyl acetate, which show electrochemically typical polydibasic characteristics, were studied mainly in aqueous medium and partly in acetone-water (1:1) mixture. The viscosity change due to the change in degree of neutralization at a given concentration reflected the polydibasic characteristics. The reduced viscosity as a function of concentration at a given degree of neutralization was studied at 25°C. Some data fitted Fuoss's equation for strong polyelectrolytes and some other did not fit. A general empirical equation, $\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + BC^a} + D$, was proposed for the viscometric data which did not fit Fuoss's equation. The values obtained for n in the above equation were constant at a given degree of neutralization and for a given polymer, and all were intermediate between one-half and one. The significance of n was discussed and the meanings of A and D in the above equation were also examined.

緒 言

高分子二塩基性酸の特徴は、電気化学的に、2段階の解離過程によって容易に理解することができる¹⁾。この解離特性は1個の高分子鎖上の最隣接解離基間静電相互作用の強いことにもとづいている。しかしながら高分子二塩基性酸の解離過程は次の点で低分子二塩基性酸のものと見掛け上異なってくる。すなわち前者の場合対イオンが、高分子上に集積した電荷群にもとづく静電ポテンシャルの影響下におかれる。

著者は、この報文では、そのような高分子二塩基性酸の典型的な特徴をそなえているマレイン酸共重合物の粘度的挙動を究明せんとした。すでによく知られているように²⁾、高分子鎖上に分布している解離基が解離して電荷をもつにいたるとその電荷同志による分子内反撥作用によって高分子鎖の伸張をもたらす。マレイン酸共重合物水溶液粘度は、かかる高分子鎖の親水性電荷群による伸張効果に依存するのみでなく、疎水性 comonomer 群による収縮効果³⁾に依存する。しかし、解離度の低い状態では後者の収縮効果が高分子鎖の配位構造に相当の影響をおよぼすことが考えられるけれども、解離度の高い状態では前者の伸張効果の方が支配的になるだろう。従って comonomer の種類が異なることの配位構造におよぼす影響は解離度の低い状態において顕著にあらわれるだろう。

一方高分子電解質の配位構造はその対イオン固定現象と密接に関連しているので、高分子二塩基性酸の場合に特に強くあらわれる高分子鎖上の最隣接電荷によるイオン固定によってその粘度が著しい影響をうけることが想像できる。又 comonomer の種類の異なることはそれをはさんで位置する両

* 福井大学工学部助教授

解離基間の静電反撥作用の差異としてあらわれるので、解離度の高い状態においても comonomer の影響があらわれてくるであろう。

これらのことは同一高分子濃度、同一重合度のものの溶液粘度を中和度の関数としてプロットすれば知ることができるであろう。

また、高分子電解質はその還元粘度が濃度の減少と共に急激に増大する一般的傾向を有する²⁾。この傾向は強電解質と弱電解質とで幾分その程度が異なるもいずれも高分子鎖の伸張の増大に対応する。しかし、その極限値の評価ならびに高分子鎖固有のパラメーターとの関連は非電解質高分子よりも複雑である。

ここでは各種中和度のものについて還元粘度の濃度依存性が高分子二塩基性酸の解離特性とどのような関連を有するかということを実験的に究明せんと試みた。

研究したマレイン酸共重合物は次の2種類である。すなわちマレイン酸-酢酸ビニール (MA-VAc) 1:1 共重合物およびマレイン酸-スチレン (MA-S) 1:1 共重合物である。それらの稀薄水溶液ならびに部分中和されたものの粘度を測定した。また一部アセトン-水 (1:1) 混合溶媒中の粘度も測定した。これらの粘度測定はすべて添加塩のない系で行なった。添加塩の存在する系での粘度測定は分子量との関連において後報⁴⁾に示すであろう。

実 験

第1報¹⁾に記載されている無水マレイン酸と酢酸ビニールまたはスチレンとの1:1共重合物の分別試料を電導度用水に溶解して粘度測定を行なった。その分別試料の分子量はテトラヒドロフラン溶液の浸透圧測定により決定した。その結果にもとづき対応するマレイン酸共重合物である MA-VAc 共重合物, MA-S共重合物の分子量を計算した。その値は MA-VAc-F₃, MA-S-F₇, MA-S-F₅, MA-S-F₄, MA-S-F₂それぞれ 130,000, 100,000, 170,000 200,000, 240,000 である⁵⁾。記号最後のFはフラクションの番号を示したものである。それら各共重合物の組成はほぼ1:1で、詳細については第3報 (Table 1) に示してある。

これらの共重合物の約 0.4g/dl. の原水溶液をつくりそれを水 (またはアセトンおよびアセトン-水混合液) で希釈して行った。その溶液の粘度測定は 0.2g./dl. 以下の濃度で、オストワルド粘度計を使い、恒温浴中 25.0±0.1°C で行った。水の流下時間 58.6sec. の粘度計とアセトン水 (重量比 1:1) の流下時間 82.3sec. の2本の粘度計を使った。溶液粘度の運動エネルギー補正はここで行なわれなかった。

共重合物の秤量はすべてもとの無水マレイン酸共重合物の形で行なうので、その時の重量と遊離カルボキシル含有率および共重合体組成から計算してマレイン酸共重合物濃度を g/100 cc の単位であらわした。その計算は当量のアルカリ濃度によって再確認した。

中和度 α はここでは $\alpha=1$ が当量点, $\alpha=0.5$ が半当量点をあらわすように規定した。

結 果 お よ び 考 察

1. 中和度による粘度変化

最初に中和度による共重合物溶液粘度の変化を示す。Fig. 1-I には一定濃度 C で中和度 α に対する還元粘度 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ のプロットを水溶液の場合について示した。Fig. 1-II は 同一プロットをアセトン-水混合溶媒⁶⁾ 中の場合について示した。

Fig. 1-I の図中 A_1 , A_2 , A_3 が分子量 130,000 の MA-VAc-F₃ に対する結果であり, B_1 , B_2 , B_3 が分子量 100,000 の MA-S-F₇ に対する結果である。濃度はそれぞれ 0.19, 0.10, 0.04 g./dl. である。図にみられるように、各一定濃度での還元粘度は両共重合物とも $\alpha=0.5$ で最高の値を示

している。特に MA-S 共重合物は $\alpha > 0.5$ の領域で還元粘度の急激な減少を示している。 α が 0.5 まで増加するにつれて、両共重合物とも、還元粘度が急激に増大するのは正味の電荷の増加にもとづくものである。 α が 0.5 を越すと最隣接静電相互作用にもとづく対イオン固定が顕著になるので還元粘度は増加しない。特に MA-S 共重合物では加水分解にもとづく対イオン効果のためにむしろ急激に減少する。その加水分解は強力な最隣接静電相互作用にもとづくもので、MA-S 共重合物の方が MA-VAc 共重合物よりも著しい。このことはすでに電圧滴定の結果で示した。このように中和度の関数としての粘度の結果は高分子二塩基性酸の性格を反映する。

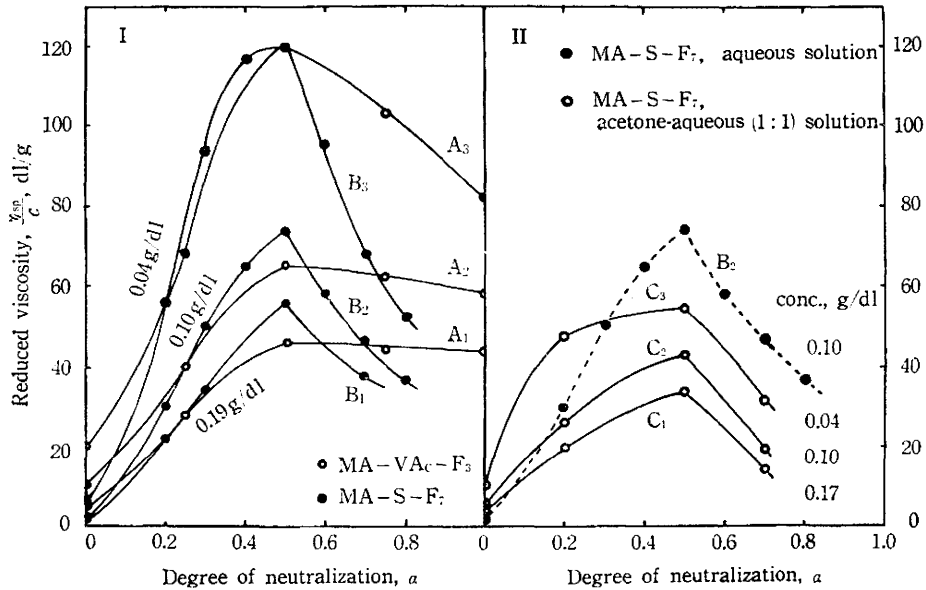


Fig. 1 Viscosity change at 25°C plotted against degree of neutralization with sodium hydroxide

I: aqueous solution

conc. (g/dl) 0.19 0.10 0.04

MA-VAc (○) A₁ A₂ A₃

MA-S (●) B₁ B₂ B₃

II: acetone-aqueous (1:1) solution

conc. (g/dl) 0.17 0.10 0.04

MA-S (○) C₁ C₂ C₃

Fig. 1-I において中和度の低い場合 ($\alpha < 0.2$) には、MA-S 共重合物の還元粘度は MA-VAc 共重合物のものより明らかに小さい。しかし $0.2 < \alpha < 0.5$ では MA-S 共重合物の分子量が小さいにもかかわらず還元粘度が僅かに大きくなっている。そこで今、平均解離指数 pK_1 , pK_2 が評価された解離度の附近での還元粘度に注意を向けてみよう。例えば高分子濃度 0.19g/100cc (これは約 0.01monomole/l の当量アルカリ濃度に相当する) のものでは、MA-S 共重合物の値は $\alpha = 0.25$ で $\frac{\eta_{sp}}{C} = 28$, $\alpha = 0.75$ で $\frac{\eta_{sp}}{C} = 35$ である。MA-VAc 共重合物の値は $\alpha = 0.25$ で $\frac{\eta_{sp}}{C} = 28$, $\alpha = 0.75$ で $\frac{\eta_{sp}}{C} = 44$ である。これらの値は $\alpha = 0$ (共重合物酸水溶液) の時の値 (MA-S が 1.6, MA-VAc が 5) より相当大きい。また勿論もとの無水マレイン酸共重合物の有機溶媒中の固有粘度 (後で Table 2 に示す) より相当大きい。還元粘度は高分子電解質溶液においてもまたその中の溶質の大きさの尺度であると考えられるので、両共重合物は $\alpha = 0.25$, $\alpha = 0.75$ の中和度の時、高分子鎖が相当伸張していると考えてさしつかえない。 $\alpha = 0.75$ での MA-S 共重合物の値 (35) が MA-VAc 共重合物の値 (44) よりも少し低いのは phenyl グループの凝集力による収縮効果にもとづいているのではなくむしろ加水分解による対イオン効果にもとづいているものである。このことは $\alpha = 0.25$ での値が両共重合物でほぼ等しいことから理解できる。

これらのことは高分子鎖上の親水性解離基群の静電力的な領域の問題である。

しかし、MA-S 共重合物の $\alpha < 0.2$ の領域では Ferry が指摘⁹⁾ しているように *tighter coiling* の可能性は十分考えることができる。それはほぼ同じ位の分子量をもつ MA-VAc 共重合物の値に比べて小さすぎるという事実および Fig. 1-II にみられるようにアセトンを含む溶液の方が大きい還元粘度を示す ($\alpha < 0.2$, 同一高分子濃度) という事実から十分推測できる。

2. 濃度の関数としての還元粘度

種々なる中和度をもったマレイン酸共重合体水溶液を作り (中和はすべて約 0.4g/dl の原液で行なった) それを水で希釈して 25°C で粘度を測定した。Fig. 2 にその結果を示す。図は一定中和度をもつものについての粘度曲線 $\frac{\eta_{sp}}{C} = f_{\alpha}(C)$ を示す。

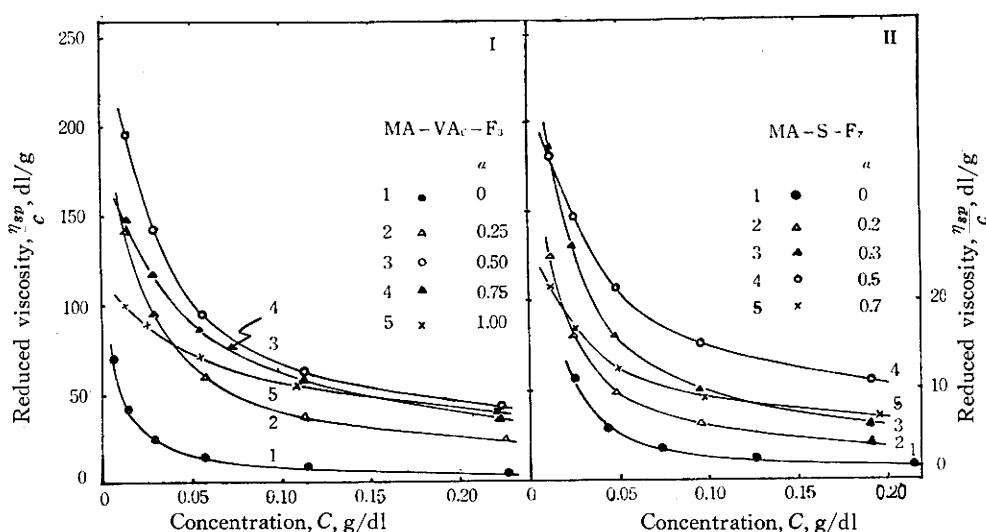


Fig. 2 Reduced viscosity as a function of concentration at 25°C

I: MA-VAc copolymer aqueous solutions

curve	1	2	3	4	5
sign	●	△	○	▲	×
α	0	0.25	0.50	0.75	1.00

II: MA-S copolymer aqueous solutions

curve	1	2	3	4	5
sign	●	△	▲	○	×
α	0	0.2	0.3	0.5	0.7

Fig. 2 にみられるように、還元粘度が希釈と共に増大する高分子電解質の一般的特徴⁷⁾ は顕著にあらわれている。しかしそれらの粘度曲線をくわしくみると各中和度によって希釈にともなう還元粘度の増加率が変わっているのに気付くことができる。すなわち中和度が高い程、曲線のこうばいが小さい。その傾向は Fig. 2-I に示す MA-VAc 共重合物でも、Fig. 2-II に示す MA-S 共重合物でも同じである。

一般に高分子強電解質の還元粘度は次に示す Fuoss の式⁸⁾ によって定量的にあらわすことができる。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1+BC^{\frac{1}{2}}} + D \dots \dots \dots (1)$$

(1) 式の A, B, D は特性定数で、 C は高分子濃度である。

Fig. 2 の結果を (1) 式に従って逆数の形でプロットすると合理的なプロットが得られるものと、 $C=0$ の外挿値が負の値になる⁹⁾ 不合理な結果が得られるものとに分かれる。合理的なプロットは

MA-S 共重合物の $\alpha \geq 0.5$ の場合と MA-VAc 共重合物の $\alpha = 1$ の場合とである。それ以外の場合には不合理な結果を示す。

最初に (1) 式がよくあてはまる例を示そう。MA-S-F₇ (分子量 100,000) について $\left(\frac{\eta_{sp}}{C} - D\right)^{-1}$ と $C^{\frac{1}{2}}$ との直線関係を Fig. 3 に示した。そして (1) 式の中の定数 A, B, D を Table 1 に示した。

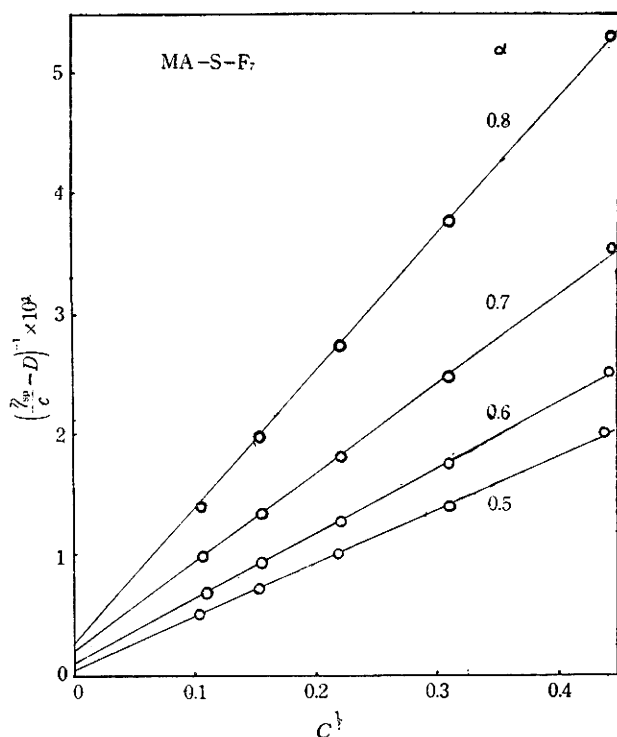


Fig. 3 Plots of $\left(\frac{\eta_{sp}}{C} - D\right)^{-1}$ against $C^{\frac{1}{2}}$ for MA-S-F₇ at $\alpha \geq 0.5$

Table 1 Characteristic constants for MA-S copolymer F₇ according to Equation (1)

α	A	B	D
0.5	1200	60	6
0.6	1000	54	4
0.7	700	55	9
0.8	500	58	12

Fig. 3 において $C=0$ の縦軸の切片 ($\frac{1}{A}$ に相当する) はきわめて小さい値になるので Table 1 の A, B の値は次の方法によるものをあわせ考慮して求めた。すなわち $C^{\frac{1}{2}}$ に対する $\left[\left(\frac{\eta_{sp}}{C} - D\right)C^{\frac{1}{2}}\right]^{-1}$ のプロットの直線関係からそのこうばいと切片によってそれぞれ A および B を求める方法である⁸⁾。これらの A の値は MA-S 共重合物では $\alpha > 0.5$ で加水分解の影響¹⁾があるにもかかわらず相当大きい値である。ここに A の値はその時の条件下で高度に伸張した高分子電解質の固有粘度の値に対応する。分子量のもっと大きな試料 (MA-S-F₂) での結果は更に大きな A の値を示した。

しかしながら、きわめて低い濃度の場合依然として相対粘度が相当大きいにもかかわらず還元粘度の減少を観測する¹⁰⁾ことができる。Fig. 4 に MA-S-F₇ の場合を示した。その場合の濃度範囲は $2.5 \times 10^{-2} \sim 0.25 \times 10^{-2}$ g/dl で、測定された相対粘度は 4.5~1.4 の範囲である。この Fig. 4 の結果と同じ傾向が高分子量試料 MA-S-F₂ でもっと明確に示されたけれども粘度の値があまりにも高

いたためにそのデータは保留した。

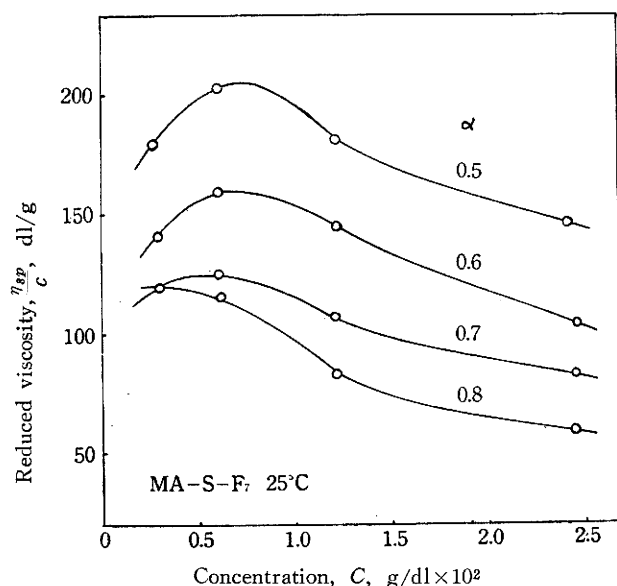


Fig. 4 Reduced viscosity of MA-S-F₇ in extremely dilute solution at 25°C

Fig. 4 に示される MA-S 共重合物の粘度曲線の最高値は同じ位の分子量をもつポリメタアクリル酸の対応する値よりもかなり大きいことが次の事実により指摘できるだろう。すなわち Oth-Doty は分子量 90,300 の試料で $\alpha=0.68$ の場合の極限值の A の値が 55.5 であることを示している¹¹⁾。

次に (1) 式によっては合理的なプロットが得られないものについての取扱いを示そう。それは以下に示すような方法によった。

一般に、高分子弱電解質を希釈して行く場合の粘度挙動は Kern の式¹²⁾で記述できる。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = KC^{n'} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに K, n' は定数である。この (2) 式を改良して (1) 式と類似の形に直すと次式となる。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1+BC^n} + D \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3) 式において、定数 D を無視して $n=-n'$ および $\frac{A}{B}=K$ とおけば BC^n の項が 1 より大きい時、(3) 式は (2) 式に還元できる。

他方、Schaeffgen は電荷密度の低い polyamides に適用できる次式を提案した^{9), 13)}。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1+BC} + D \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式の中では、高分子イオンとその対イオンとの間の相互作用に関係する因子として、(1) 式における BC^n の項の代りに C に比例する項が入っている。(3) 式ではそれが BC^n として入っている。

このような簡単な考察から (3) 式を (1) 式、(4) 式の一般式とみなすことができる。

著者は (1) 式によっては説明できない測定結果に対して (3) 式を適用した。まずはじめに (3) 式中の定数 n と D とを評価した。その評価方法を次に示す。

まず最初, $\log C$ に対する $\log \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)^{-1}$ のプロットにより n の近似値を求め, 得られた n の値を使って C^{-n} に対する $\frac{\eta_{sp}}{C}$ のプロットを行ない D の値を求めた ($C \rightarrow \infty$ の時の $\frac{\eta_{sp}}{C}$ の値)。次に, 得られた D の値を使って $\log C$ に対する $\log \left(\frac{\eta_{sp}}{C} - D \right)^{-1}$ のプロットを行ない, n の値を再評価した。そこで得られた n の値を使って D の値が再評価された。このような操作を 2~3 回くりかえすと n および D の最終的な値が決定できる。その最終的な値が $\left(\frac{\eta_{sp}}{C} - D \right)^{-1} \sim C^n$ プロットに使用される。

マレイン酸共重合物に対して (3) 式の指数 n の値を評価するために使われた \log - \log プロットの若干のものについて Fig. 5 に示した。Fig. 5 の I は水溶液で $\alpha=0$ の場合, II は水溶液で $\alpha>0$ の場合, III はアセトン-水 (1:1) 溶液の場合である。 n の値は図中に示す直線のこうばいから得られる。得られた値を D の値と共に Table 2 に示した。

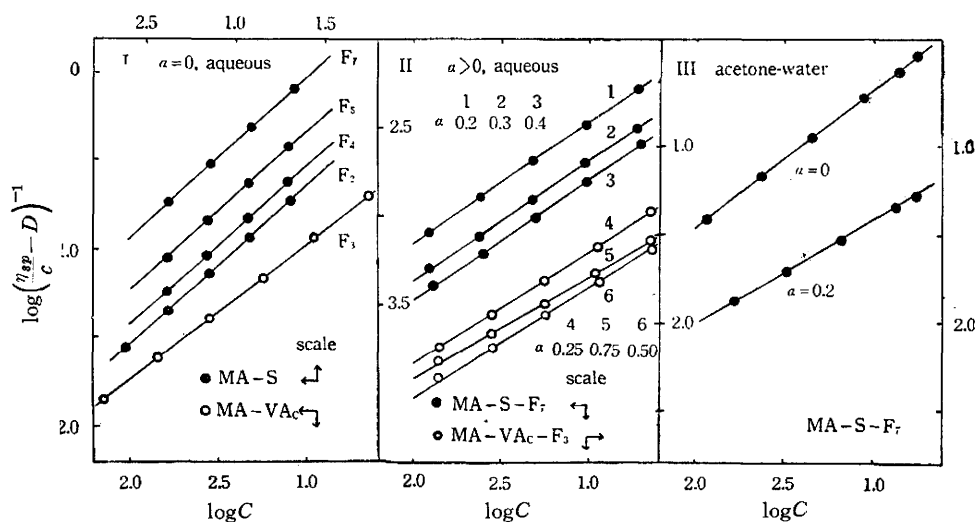


Fig. 5 Evaluation of n in Equation (3) for the copolymers of maleic acid
I : at $\alpha=0$ in aqueous solutions, II : at $\alpha>0$ in aqueous solutions,
III: in acetone-aqueous (1:1) solutions

Table 2 The values of n and D in Equation (3) for the copolymers of maleic acid*

MA-S copolymer									MA-VAc copolymer		
F ₇			F ₅		F ₄		F ₂		F ₃		α
α	n	D	n	D	n	D	n	D	n	D	
0	0.90	0.5	0.90	0.8	0.90	0.9	0.90	1.0	0.78	1.0	0
0.2	0.68	2.0					0.68	2.0	0.63	1.0	0.25
0.3	0.68	3.0					0.54	6.0	0.63	3.5	0.5
0.4	0.68	6.0					0.54	12.0	0.58	2.5	0.75
[η] _{T.H.F.} ^{**}		1.00		1.70		1.95		2.35		0.70	

* see Fig. 5

** The intrinsic viscosity of the original maleic anhydride copolymers in tetrahydrofuran solutions at 20°C.

The values, $n=0.76$ at $\alpha=0$ and $n=0.58$ at $\alpha=0.2$, for MA-S-F₇ in acetone-water (1:1) solution have been obtained also from Fig. 5-III.

Table 2 の n の値はすべて $\frac{1}{2}$ と 1 との間の 中間の値である。このことはマレイン酸共重合物の還元粘度が (3) 式に従って濃度の $\frac{1}{2}$ 乗と 1 乗との中間の濃度に依存することを示すものである。このような実験結果は Schaeffgen が彼の報文の脚注¹⁴⁾に述べている暗示に関連してきわめて興味深い意義を有するものと考えることができる。このことに関しては後で述べるであろう。

Table 2 には D の値もまた示されている。 D は高分子鎖上の電荷の静電作用が完全にしゃへいされて縮まった状態の高分子電解質の固有粘度に相当するものである。その値を電荷を全く持っていない状態のマレイン酸共重合物の値と比較するために、Table 2 では対応する無水マレイン酸共重合物のテトロヒドロフラン溶液の固有粘度の実測値を示しておいた。その値を Table 2 の表中各フラクションの D 欄, $[\eta]_{\text{T.H.F.}}$ の列に示した。MA-S 共重合物においては対応する無水マレイン酸共重合物テトラヒドロフラン溶液の固有粘度の値よりもマレイン酸共重合物 ($\alpha=0$) の D の値が各フラクションとも小さい。一方 MA-VAc 共重合物では D の値の方が $[\eta]_{\text{T.H.F.}}$ の値より大きい。このような簡単な比較結果から、水溶液の場合に MA-S 共重合物酸 ($\alpha=0$) が *tighter coiling* の状態³⁾にあることが推測できる。すなわち $\alpha=0$ の状態では高分子鎖上の電荷の静電作用よりも phenyl グループの疎水性にもとづく収縮作用の方がより大きく影響をおよぼしているものと考えられる。しかし $\alpha>0.2$ の状態では大体において D の値が $[\eta]_{\text{T.H.F.}}$ の値よりも大きくなっているといえる。

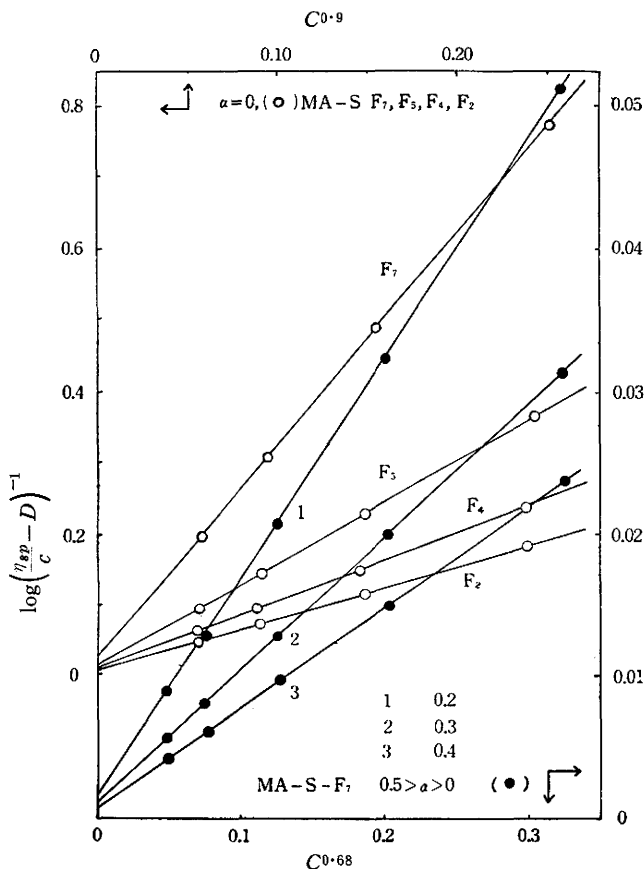


Fig. 6 Plots of $\left(\frac{\eta_{sp}}{C} - D\right)^{-1}$ against C^n for MA-S according to Equation (3)

Plot of each fraction of MA-S, F_7 , F_5 , F_4 and F_2 at $\alpha=0$ is shown by open circle (○). Plot of MA-S- F_7 at $0.5 > \alpha > 0$ is shown by filled circle (●).

(3) 式の n および D の値の評価にひきつづいて、特性定数 A および B の値の評価を示そう。1 例を Fig. 6 に示した。Fig. 6 は MA-S-F₇ 共重合体水溶液で $0.5 > \alpha > 0$ の場合と MA-S 共重合体の各フラクション (F₇, F₅, F₄, F₂) の水溶液で $\alpha = 0$ の場合とについてその $\left(\frac{\eta_{sp}}{C} - D\right)^{-1} \sim C^n$ プロットを示している。図にみられるように直線関係が得られて、縦軸の切片および直線のこうばいからそれぞれ (3) 式の A および B が評価できる。得られた値を Table 3 に示した。Table 3 の値はまた別に次の $\left[\left(\frac{\eta_{sp}}{C} - D\right)C^n\right]^{-1} \sim C^{-n}$ プロットからも評価できるので両者の値がほぼ一致する値をえらんで Fig. 6 の縦軸の切片の目測による誤差を小さくした。

Table 3 The values of A , B and D in Equation (3)
(MA-S, at $\alpha = 0$ in aqueous medium)

MA-S copolymer				
	F ₂	F ₄	F ₅	F ₇
A	133	100	71	37
B	93	96	102	108
D	1.0	0.9	0.8	0.5

著者の提案した (3) 式の特色は BC^n の項にある。しかもマレイン酸共重合体に適用した結果は指数 n が $0.5 < n < 1$ の関係を有することにある。このことは高分子電解質粘度が高分子イオンと対イオンとの相互作用によって決定されるという観点からみてそれが見掛け上あらわれてくる濃度依存性因子としてきわめて重要な意味をもつものと考えられる。

一般に高分子電解質において希釈にともなう還元粘度の増大はその高分子鎖上の正味の電荷の増加にもとづくものである。他方、分子の形は静電反撥作用による伸張と非静電的な収縮との結果によっているものである。電荷密度が高い時には、正味の電荷間に働く分子内静電反撥作用が支配的になるであろう。しかし電荷密度が低い時には高分子—溶媒間の非静電的な相互作用の効果が顕著にあらわれてくるであろう。マレイン酸共重合体水溶液において、中和度が低い場合には疎水性の comonomer グループと水との相互作用が相当強くなり、特に MA-S 共重合体において著しいであろう。従ってマレイン酸共重合体に対する本実験結果が $0.5 < n < 1$ の関係を満足する (3) 式に従うことが理解できる。

Katchalsky は理論的な観点から次のような形の粘度関数を提案した¹⁵⁾。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + BC^{\frac{1}{2}} + B'C} + D \quad \dots\dots\dots (5)$$

$0.5 < n < 1$ の関係を保つ (3) 式は上の (5) 式の実験式とみなすことができる。

一方指数 n は次の観点から別の解釈をすることもできる。すなわち n の値は希釈による還元粘度の増加率に関係し、その増加率が大きい程 n の値は大きくなり 1 に近づく。このことは所定の中和度の高分子電解質溶液をある一定の濃度より希釈して行く場合にその解離度が増加 (解離している基の数の増加) することに対応するとの見方もできる。その結果、高分子鎖上に分布している解離基の中解離しているものをとりまいてイオンふん囲気の拡大だけでなく解離している基の数の増加によって正味の電荷がますます増加する結果になるという一面を (3) 式はもつことになる。

次に MA-S 共重合体の各々分子量の異なる試料について得られている A の値 (Table 3) を次の式によって吟味した結果を示そう。

$$[\eta] = kM_n^a \quad \dots\dots\dots (6)$$

A は完全に伸張した高分子の固有粘度 $[\eta]$ に相当する。 M_n は数平均分子量である。MA-S 共重合物 ($\alpha=0$) に対する $\log A$ と $\log M_n$ との関係を Fig. 7 に示した。Fig. 7 にみられるように、

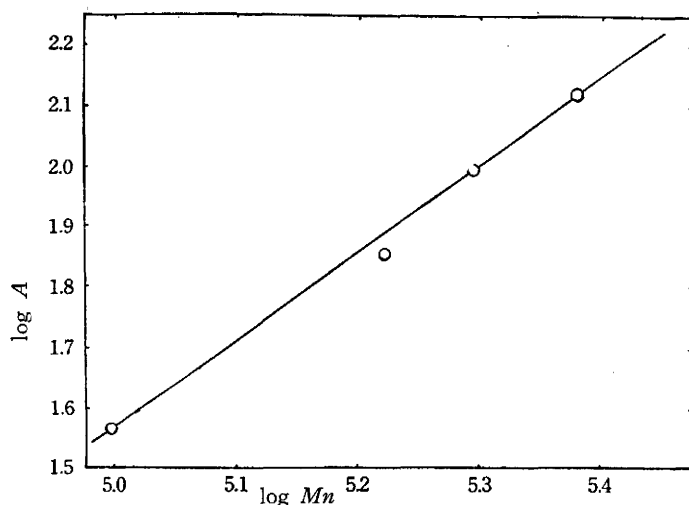


Fig. 7 Relation between $\log A$ and $\log M_n$ for MA-S copolymer

直線関係が得られてそのこうばいから (6) 式の指数 a の値を求めた。得られた値は $a=1.3$ で高分子鎖が $\alpha=0$ の場合でもかなり伸張していることを示している。しかし $\alpha>0$ の場合のマレイン酸共重合物に対する A の値は非常に大きくなり、しかも高希釈度において相対粘度がまだかなり大きいにもかかわらず還元粘度が減少することが実験的に観測できる。従ってこの場合の (3) 式に従う A の値は実際の意義に乏しいものになってくる。一方 n の値はこの場合でも上に述べた意義を失わないものといえよう。

総 括

電気化学的に典型的な高分子二塩基性酸の性格をそなえたマレイン酸共重合物の稀薄水溶液粘度について (一部アセトン-水溶液) 研究を行なった。部分中和の共重合物は 0.4g/dl の原液を適当に中和し、それを希釈して 0.2g/dl 以下の濃度で粘度を測定した。その結果を (イ) 中和度による還元粘度の変化、

(ロ) 濃度の関数としての還元粘度として整理した。

マレイン酸-酢酸ビニル共重合物およびマレイン酸-スチレン共重合物についての (イ) の結果は高分子二塩基性酸の性格を反映して半中和点で最大の還元粘度を示した。また両共重合物の比較によって高分子鎖の配位について興味深い結果を得た。

各中和度の共重合物溶液を希釈して行った (ロ) の結果の中、半中和点以上の中和度をもつスチレン共重合物および完全中和した酢酸ビニル共重合物は Fuoss の粘度式にあてはまるが、それ以外の中和度のものはあてはまらない。このあてはまらない粘度データに対して次の一般的な実験式を提出した。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1+BC^n} + D$$

その適合性を詳細に検討した結果、イオン間相互作用をあらわす BC^n 項の指数 n の値が凡て 0.5 と 1.0 の間になることを確認した。これは Fuoss の粘度式が $n=0.5$ 、Schaeffgen の粘度式が $n=1$ であることから考えてはなほだ興味深い結果である。

また、上式の特性定数 A および D の評価と検討を行なった。 A は高分子鎖が十分伸張した時の極限粘度数に相当し、 D は電荷の影響がしやへいされて十分縮んだ時の極限粘度数に相当するものである。 n は解離基密度に関係する。

附記 本稿は *The Review of Physical Chemistry of Japan*, **31**, 50~60 (1961) に公表したものに加筆して転載したものである。終始熱心に御指導して戴いた本学山田正盛教授、京都大学桜田一郎教授に深謝する。また、実験を援助して戴いた本学卒業生深町尚志君（巴川製紙）および村田清君（福井精練）に感謝する。なお、研究費は文部省科学研究費によったのでここにあわせて感謝の意を表す。

文 献

- 1) K. Monobe, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **30**, 138 (1960)
- 2) 例えば, H. Eisenberg and R.M. Fuoss, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Butterworth Sci. Pub. London, p.29 (1954) 参照
- 3) J.D. Ferry, D.C. Udy, F.C. Wu, G.E. Heckler and D.F. Fordyce, *J. Colloid Sci.*, **6**, 429 (1951)
- 4) K. Monobe, *to be published*
- 5) K. Monobe, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **30**, 155 (1960)
- 6) 25°C で誘電率 48.2, *Landolt-Börnstein Tab.*, Erg. IV
- 7) R.M. Fuoss and U.P. Strauss, *J. Polym. Sci.*, **3**, 246 (1948)
- 8) R.M. Fuoss and G.I. Cathers, *J. Polym. Sci.*, **4**, 97 (1949)
- 9) J.R. Schaefgen and C.F. Trivisonno, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2715 (1952)
- 10) J.A.V. Butler, A.B. Robins and K.V. Shooter, *Proc. Roy. Soc.*, **A 241**, 299 (1957)
K. Hotta, *Chem. High Polymers (Japan)*, **12**, 276 (1955)
- 11) A. Oth and P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **56**, 43 (1952)
- 12) W. Kern, *Z. phys. Chem.*, **181 A**, 249 (1938)
- 13) R.H. Wiley et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 720 (1954), *C.A.*, **49**, 7972 (1955)
- 14) J.R. Schaefgen の文献(9) の脚注 9)
- 15) A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.*, **12**, 159 (1954)

(受理年月日 昭和37年1月25日)